

10.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

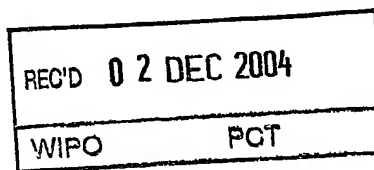
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 8 8 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 4 8 8 3]

出 願 人 セントラル硝子株式会社
Applicant(s):

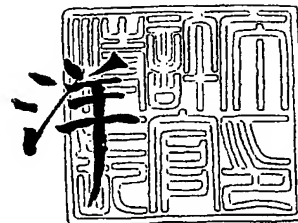


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

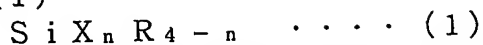
出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 3 9 4 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 03S1054
【提出日】 平成15年11月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社
 化学研究所内
 【氏名】 小川 毅
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社
 化学研究所内
 【氏名】 村松 善弘
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社
 化学研究所内
 【氏名】 大橋 満也
【特許出願人】
 【識別番号】 000002200
 【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100108671
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西 義之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013837
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0012122

【書類名】特許請求の範囲

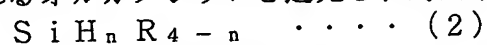
【請求項 1】

一般式 (1)



(ただし、X はハロゲンあるいはアルコキシド、n は 1～3 の整数、R はアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを還元し、対応する一般式 (2)



(ただし、n は 1～3 の整数、R はアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを製造する製造方法であって、反応溶媒として芳香族炭化水素系有機溶媒を用い、水素化剤として水素化アルミニウムリチウムを用いることを特徴とするオルガノシランの製造方法。

【請求項 2】

反応温度が 40～120℃であることを特徴とする請求項 1 記載のオルガノシランの製造方法。

【請求項 3】

有機溶媒中に AlCl_4^- イオンを放出する物質を触媒として使用することを特徴とする請求項 1、2 いずれかに記載のオルガノシランの製造方法。

【請求項 4】

触媒が LiAlCl_4 であることを特徴とする請求項 3 記載のオルガノシランの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オルガノシランの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造における成膜原料、あるいは有機合成に有用なオルガノシランの製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

オルガノシラン、特に、メチルシラン (CH_3SiH_3)、トリメチルシラン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$) は、半導体デバイス製造における CVD 成膜材料として有用な材料ガスであり、特に近年では低誘電率絶縁膜の材料ガスとして注目されている。オルガノシランを製造する方法は、ジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) やジメトキシエタン (DME)、ジグリム (DGM)、テトラヒドロフラン (THF) といった極性有機溶媒中で水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) 等の還元剤を使用する方法が一般的であり、生成物の純度、収率も優れている。従来、 LiAlH_4 による還元反応は、極性溶媒中でのみ生じ、ヘキサン、ヘプタンのような極性のない炭化水素系溶媒では、反応が生じないとされており、オルガノシランの反応溶媒についても極性溶媒を用いた反応例以外は文献等で開示されていない。また、本発明で使用される芳香族炭化水素系有機溶媒の一つであるトルエン溶媒中において、シクロヘキサノールの LiAlH_4 還元が試みられているが、還元により得られるはずのシクロヘキサノールは確認されていない (非特許文献 1)。一般に LiAlH_4 還元は、有機溶媒中に AlH_4^- イオンが解離生成して、これが反応物質に作用して反応が生じると考えられている。したがって、 LiAlH_4 を溶解できる極性溶媒でのみ反応が進行し、トルエンのように極性のほとんどない溶媒中では、 LiAlH_4 を溶解できないため反応が生じないと考えられている。

【0003】

極性溶媒を用いたオルガノシランの合成例としては、例えば、DME 溶媒を用いてトリメチルクロロシラン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) と LiAlH_4 とを還流下 86°C の温度で反応させることにより $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を 85% の収率で合成する方法が記載されている (非特許文献 2)。また、DGM 溶媒を用いてエトキシトリメチルシラン ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$) と LiAlH_4 とを $50\sim 70^\circ\text{C}$ の温度で反応させることにより $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を 91% の収率で合成する方法が記載されている (特許文献 1)。

【0004】

しかしながらこれら極性溶媒を用いる方法では、反応終了後の残液中に溶媒和したオルガノシランが残存してしまい、その回収が困難であることから収率の低下を招いた。また、反応残液を処理する場合、ジエチルエーテル以外の溶媒は全て水溶性であり、水で処理すると溶媒の回収が困難であった。反応残液から溶媒を蒸発回収する方法を用いた場合においても、溶媒の極性が高いため残渣との分離が困難であり、溶媒の回収利用が極めて困難であった。

【特許文献 1】WO 01/58908 号公報

【非特許文献 1】J. Chem. Res. (S), 1, 24 (1990)

【非特許文献 2】J. Amer. Chem. Soc., 83, 1916 (1961)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来の極性溶媒が持つ問題点を解消し、高純度なオルガノシランを高収率で生産性良く製造する方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

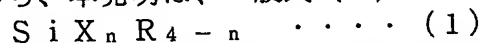
【0006】

本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、原料であるオルガノハロシラン等と LiAlH_4 とを微極性溶媒である芳香族炭化水素系溶媒中で $40\sim 120^\circ\text{C}$ の温度で反応させることにより、高純度なオルガノシランを高収率で製造する方法を提供することを目的としている。

0℃の条件で反応させることによりオルガノシランを製造できることを見出し本発明に至ったものである。また、この場合、副生する LiAlCl_4 が触媒となる自触媒反応であること見出し、特に反応開始時に LiAlCl_4 を添加しておくことで、初期の反応速度が飛躍的に大きくなり、安全かつ安定にオルガノシランを製造することができることを見出した。

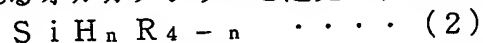
【0007】

すなわち、本発明は、一般式 (1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを還元し、対応する一般式 (2)



(ただし、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを製造する製造方法であって、反応溶媒として芳香族炭化水素系有機溶媒を用い、水素化剤として水素化アルミニウムリチウムを用いることを特徴とするオルガノシランの製造方法を提供するものである。

【0008】

本発明によれば、水に不溶な微極性溶媒を用いるために、反応残液を水洗、分液処理することにより容易に溶媒を回収することができる。また、極性がほとんどないために反応で生成したオルガノシランをほとんど全量回収することができ、非常に高収率に製造可能となる。更には、芳香族炭化水素は、一般に沸点が高いため、生成するオルガノシラン中に同伴される溶媒量も少なく、半導体成膜材料ガスとして使用する場合に要求される超高純度も比較的容易に達成できる。

【発明の効果】

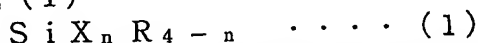
【0009】

本発明の方法によれば、反応に使用した溶媒を容易に回収でき、高純度なオルガノシランを高収率で生産性良く製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を更に詳述する。本発明で原料に使用するオルガノハロシラン等としては、一般式 (1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるものである。Rとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、及びアリール基であり、Rが複数存在する場合には、これらが互いに同一のものでも異なったものが混在したものでも良い。Xとしては、例えばフルオロ基、クロロ基、プロモ基、ヨード基、メトキシ基、エトキシ基等のものが使用できる。通常、入手が容易で安価なクロロ基のものが好ましく使用できる。

【0011】

使用する溶媒としては、芳香環を含む炭化水素系溶媒であればよいが、 AlCl_4^- イオンを解離溶解することができるものでなければならない。具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、アニソールなどがあげられる。

【0012】

本発明において、反応を円滑に進行させるためには、触媒の添加が不可欠である。すなわち、極性の乏しい芳香族炭化水素系溶媒においては、触媒が存在しない場合には、 LiAlH_4 の還元力が低く、反応が極めて遅い。触媒としては、 AlCl_4^- イオンを放出する物質であれば特に限定されない。具体的には、 LiAlCl_4 、 NaAlCl_4 、 KAlCl_4 等が挙げられるが、 LiAlCl_4 が特に好ましい。原料のオルガノハロシラン等に塩化物を使用する場合には、反応の進行とともに LiAlCl_4 を副生するため、

自触媒反応となる。このため、無触媒で反応させると反応初期には反応速度が遅く、反応の進行とともに反応速度が飛躍的に増大する。その結果、原料の塩化物の導入速度が速い場合には、しばしば反応が一気に生じて暴走するので極めて危険である。 LiAlH_4 の反応触媒としては、 AlCl_3 が有名であるが、本発明においてはほとんど触媒として働かない。

【0013】

触媒には、 LiAlCl_4 そのものを用いても良いが、入手が容易な LiCl と AlCl_3 との 1:1 混合物を用いても良い。また、原料に塩化物を使用する場合には、反応残液で生成した LiAlCl_4 の一部を再利用することも可能である。触媒添加量は、溶媒への溶解度以上仕込むことが好ましい。例えば、トルエンを溶媒として用いる場合には、 0.02 g/ml 以上添加することが好ましい。

【0014】

本発明において、反応温度は $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ で反応を行う。 40°C 未満では還元能力が低く反応が非常に遅くなり、 120°C 超では、 LiAlH_4 の分解反応が生じて危険である。

【0015】

反応終了後は反応器を加温あるいは減圧とすることで、溶媒中に溶解したオルガノシランを回収することができる。溶解したオルガノシランは溶媒和を受けないため、溶存しているオルガノシランの全量が回収可能である。原料に塩化物を使用する場合には、反応残液は直ちに溶媒層と LiAlCl_4 の残渣層との 2 層に分離するため、分液することで残渣と溶媒を容易に分離することが可能である。回収した溶媒中には LiAlCl_4 が溶解しているため、これを再び反応に使用することにより触媒を新たに添加する必要がなくなる。

【0016】

また、残液の処理は、塩酸洗浄や水洗浄を行い分液することで純粋な溶媒を容易に回収することが可能である。

【実施例】

【0017】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0018】

実施例 1

還流器を備えた 500 ml -ガラス製フラスコをヘリウムガスで置換した。フラスコに 1.16 g (0.031 mol) の LiAlH_4 と 30 ml のトルエンを入れて攪拌し、 80°C に昇温後、 14 ml (0.110 mol) の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ を 10 min で滴下した。滴下直後のガス発生はほとんど無かったが、滴下とともに徐々にガス発生が生じ、 $1/3$ 滴下した点で急激な発泡が観察された。発生したガスは、還流器を通し、液体窒素で冷却されたトラップに全量捕集して重量を測定した。また、捕集ガスをガスクロマトグラフ分析計、ガスクロマトグラフー質量分析計により同定、定量した。得られたガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度 $96.9\text{ vol}\%$ 、収率 92.5% であった。

【0019】

実施例 2

フラスコに LiAlH_4 とともに 0.6 g (0.004 mol) の LiAlCl_4 を触媒として添加する以外は実施例 1 と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度 $98.1\text{ vol}\%$ 、収率 92.7% であった。

【0020】

実施例 3

フラスコに LiAlH_4 とともに 0.5 g (0.004 mol) の AlCl_3 と 0.13 g (0.003 mol) の LiCl とを触媒として添加する以外は実施例 1 と同様の方法で

反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度97.8 vol%、収率94.4%であった。

【0021】

実施例4

トルエンのかわりに反応残液の溶媒層の液を30ml使用する以外は実施例1と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度92.4 vol%、収率94.3%であった。

【0022】

実施例5

トルエンのかわりにキシレンを30ml使用する以外は実施例3と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度96.3 vol%、収率95.4%であった。

【0023】

実施例6

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ のかわりに CH_3SiCl_3 を4ml(0.037mol)滴下する以外は実施例3と同様の方法で反応させた。 CH_3SiCl_3 の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 CH_3SiH_3 であり、純度96.8 vol%、収率93.1%であった。

【0024】

実施例7

反応温度を40℃とする以外は実施例3と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められたが、ガスの発生量は少なく、滴下終了後もガス発生が続き、6hr後に反応が終了した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度94.8 vol%、収率81.3%であった。

【0025】

実施例8

反応温度を120℃とする以外は実施例3と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度93.5 vol%、収率78.1%であった。

【0026】

実施例9

最初の温度を25℃とする以外は実施例3と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下終了までガス発生は、ほとんどなかった。攪拌しながら80℃まで加温すると、5min後(80℃)に急激な発泡が観測されたので、発生したガスをトラップに捕集した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度93.5 vol%、収率91.1%であった。

【0027】

実施例10

還流器を備えた1.5L-ステンレス鋼製反応器をヘリウムガスで置換した。反応器に24.85g(0.655mol)の LiAlH_4 、5.02g(0.038mol)の AlCl_3 、1.60g(0.038mol)の LiCl 、および321mlのトルエンを入れて攪拌し、80℃に昇温後、300ml(2.364mol)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ を3hrで滴下した。滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度98.0 vol%、収率96.6%であった。反応後の反応残液に1%-塩酸300mlを加え、下層より水層を抜き出した。上層の有機層は、318ml得られ、純度99%以上のトルエンであった。

【0028】

比較例 1

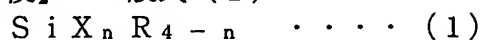
トルエンのかわりにテトラヒドロフラン (THF) を 30 ml 溶媒として使用し、反応温度を室温とする以外は実施例 1 と同様の方法で反応させた。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ の滴下直後からガスの発生が認められ、急激な発泡は認められず穏やかに反応が進行した。捕集ガスは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、純度 76.2 vol%、収率 71.4% であった。

【書類名】 要約書

【要約】

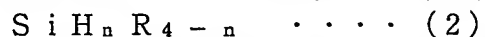
【課題】 半導体製造における成膜原料、あるいは有機合成に有用なオルガノシランの製造法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



(ただし、Xはハロゲンあるいはアルコキシド、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを還元し、対応する一般式 (2)



(ただし、nは1～3の整数、Rはアルキル基あるいはアリール基を表す)

で表されるオルガノシランを製造する製造方法であって、反応溶媒として芳香族炭化水素系有機溶媒を用い、水素化剤として水素化アルミニウムリチウムを用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

氏 名

セントラル硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.